

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 571 241** <sup>(13)</sup> **C2**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
(51) МПК  
[C22C 38/50 \(2006.01\)](#)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: прекратил действие, но может быть восстановлен (последнее изменение статуса:  
18.09.2017)  
Пошлина: учтена за 3 год с 24.12.2015 по 23.12.2016

(21)(22) Заявка: [2013157238/02](#), 23.12.2013(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
23.12.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.12.2013

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2015 Бюл. №  
[18](#)(45) Опубликовано: [20.12.2015](#) Бюл. № [35](#)

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2352680 C1, 20.04.2009. SU  
1112066 A, 07.09.1984. EP 1882756 B1,  
11.01.2012. US 5240516 A1, 31.08.1993. EP  
1984533 B1, 20.07.2011. WO 2005080622 A1,  
01.09.2005.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,  
Центр интеллектуальной собственности,  
Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Мальцева Людмила Алексеевна (RU),  
Левина Анна Владимировна (RU),  
Мальцева Татьяна Викторовна (RU),  
Третникова Мария Павловна (RU),  
Демидов Степан Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
"Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н.  
Ельцина" (RU)

## (54) ФЕРРИТНАЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКАЯ СТАЛЬ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии, а именно к составам ферритных коррозионно-стойких сталей, применяемых в машиностроении для изделий, к которым предъявляются требования обеспечения высокой твердости и коррозионной стойкости при достаточной пластичности. Сталь содержит углерод, хром, никель, титан, молибден, алюминий, церий, иттрий и железо при следующем соотношении компонентов, мас. %: углерод до 0,03, хром 12-18, никель 5-10, молибден 0,8-3,0, титан менее 0,20, алюминий 1,0-2,5, церий до 0,02, иттрий ≤ 0,002, железо - остальное. Повышаются прочностные свойства стали. 1 ил., 1 пр.

Изобретение относится к области металлургии, то есть к изысканию сплавов, применяемых в машиностроении для изделий, к которым предъявляются требования обеспечения высокой твердости и коррозионной стойкости при достаточной пластичности.

Ферритные стали, легированные хромом, применяются для изготовления изделий, работающих в окислительных средах, для бытовых приборов, в пищевой и легкой промышленности и для теплообменного оборудования в энергомашиностроении. Эти стали имеют высокую коррозионную стойкость в азотной кислоте, водных растворах аммиака, в аммиачной селитре, смеси азотной, фосфорной и фтористоводородной кислот, а также в других агрессивных средах [1].

Известны аналоги изобретения [2-9], позволяющие получить ферритные коррозионно-стойкие стали, обладающие повышенными пластичностью, пределом текучести и производительностью сварки труб [2], устойчивостью к термическому циклическому стрессу и окислению при повышенной температуре [3] и т.д. Однако все эти стали обладают недостаточно высокой прочностью.

В настоящее время из числа отечественных ферритных коррозионно-стойких сталей наиболее известны стали 12X17, 08X18Т и 015X18М2Б. При высокотемпературном нагреве в стали 12X17 возможно образование аустенита, что является нежелательным для сталей этого типа, так как при охлаждении происходит мартенситное превращение, что повышает твердость, снижает пластичность, вызывает склонность к межкристаллитной коррозии. Для предотвращения этого явления уменьшают содержание углерода или вводят титан, ниобий, молибден, которые способствуют получению однофазной структуры, а образование карбидов титана и ниобия снижает склонность к росту зерна и улучшает коррозионную стойкость, в частности, сварных швов (08X18Т и 015X18М2Б) [1].

В зарубежной практике разработаны стали с низким суммарным содержанием углерода и азота (0,025-0,035%), содержащие 18-28% Cr и 2-4% Mo, стабилизированные Ti или Nb. Эти стали называют суперферритами; они имеют высокую стойкость во многих агрессивных средах, стойки против коррозии под напряжением, питтинговой и щелевой коррозии [1].

Хромистые ферритные стали имеют крупный недостаток: они могут охрупчиваться в процессах технологических нагревов и длительных выдержек при повышенных температурах во время эксплуатации. В них возможна хрупкость при выдержках в интервале температур 400-500°C, хрупкость при 600-800°C (в связи с образованием  $\sigma$ -фазы) и хрупкость вследствие образования чрезмерно крупных зерен, например при сварке. Хрупкость хромистых ферритных сталей трудно, а часто и невозможно устранить последующей обработкой, что сужает возможности их практического использования и накладывает ограничения на технологические операции [1]. Известна [11] ферритная коррозионно-стойкая сталь, содержащая в мас. %: углерод до 0,03; хром 12,0-25,0; никель 5,0-18,0, алюминий 3,0-9,5; титан 0,25-0,5; молибден 0,8-6,0; лантан + иттрий до 0,05, железо - остальное, обладающая высокой твердостью, прочностью и свариваемостью, жаростойкостью в средах продуктов горения и коррозионной стойкостью в солевых и кислых средах, но недостаточной высокой пластичностью.

Прототипом изобретения является ферритная коррозионно-стойкая сталь [10], содержащая в мас. %: углерод 0,02-0,09, хром 5,0-13,0, кремний 1,0-2,5, алюминий 0,9-1,65, титан 0,2-0,8, молибден 0,07-0,35, ванадий 0,07-0,15, железо - остальное, обладающая повышенной пластичностью, свариваемостью, жаростойкостью в средах продуктов горения и коррозионной стойкостью в солевых и кислых средах, но недостаточной прочностью.

Задача, на решение которой направлено изобретение, заключается в создании ферритной коррозионно-стойкой стали, обладающей более высоким комплексом физико-механических свойств (прочность, коррозионная стойкость) в закаленном и состаренном состоянии, и в то же время которая была бы не подвержена хрупкости при нагреве и обладала достаточно высокой пластичностью. Техническим решением данного изобретения является разработка такого состава ферритной стали, у которой после закалки сохраняется до 15-20% вторичного аустенита, сдерживающего рост зерна при нагреве под закалку и нестабильного при деформации, который в результате последеформационного старения приводит к дополнительному упрочнению ферритной стали.

Поставленная задача достигается тем, что коррозионно-стойкая ферритная сталь, содержащая углерод, хром, молибден, титан, алюминий и железо дополнительно содержит никель, церий и иттрий, при следующем соотношении компонентов в мас. %: углерод до 0,03; хром 12-18; никель 5-10; молибден 0,8-3,0; титан менее 0,20; алюминий 1,0-2,5; церий до 0,02; иттрий  $\leq 0,002$ , железо - остальное<sup>1</sup> (Изменение соотношения в стали феррито- и аустенитообразующих элементов алюминия приводит к изменению структурного класса и резкому повышению прочностных свойств в состоянии: закалка с последующим старением, присутствие в ферритной

стали небольшого количества более пластичного вторичного аустенита уменьшает склонность ферритной стали к росту зерна, что способствует более высокой ее пластичности и технологичности [16]). Влияние легирующих элементов на положение области  $\gamma \rightarrow (\delta)\alpha$  превращения в системе Fe-Cr и местонахождение исследуемой стали показано в Приложении 1.

Углерод в сталь специально не вводится, он является вредной примесью, и содержание углерода в стали не должно превышать 0,03% для обеспечения высокой пластичности.

При содержании хрома менее 8% не обеспечиваются коррозионные свойства нержавеющей стали. При большом содержании хрома (более 20%) происходит удорожание стали и возникает опасность образования  $\sigma$ -фазы, которая приводит к понижению пластичности.

Содержание никеля в количестве 5-10% увеличивает пластичность, вязкость стали; никель также входит в состав упрочняющей фазы. Никель совместно с хромом повышает коррозионную стойкость в слабо окисляющих или не окисляющих растворах химических веществ. Использование никеля как основы позволяет получить сплавы с высокой коррозионной стойкостью в сильных агрессивных кислотах. Однако повышенное количество никеля, который является одним из основных аустенитообразующих элементов, приводит к образованию повышенного количества аустенита в ферритных сталях и, следовательно, не должно быть чрезмерным [12].

Молибден повышает прочность, релаксационную стойкость, способствует повышению коррозионной стойкости и теплостойкости, подавляет обратимую отпускную хрупкость [13-14]. Однако повышение молибдена в стали выше 3,0% приводит к появлению в структуре высокотемпературной интерметаллидной молибденсодержащей  $\chi$ -фазы, снижающей пластичность стали [15].

Дополнительное упрочнение получается в результате дисперсионного твердения. Для этого в сталь вводят алюминий и титан, причем титан как наиболее сильный элемент по сродству к углероду образует незначительное количество карбидов TiC, который и связывает весь углерод в карбид. Самостоятельный интерметаллид Ti не образует, хотя не исключено, что он может входить в состав алюминида никеля, образуя более сложную интерметаллидную упрочняющую фазу. Так как содержание углерода ограничено ( $\leq 0,03\%$ ), то и количество Ti может быть снижено до 0,20%. В исследуемой стали упрочняющая фаза - интерметаллид (Fe, Ni)Al выделяется из ОЦК-фазы, как в мартенситно-стареющих сталях.

Церий и иттрий вводится в сталь с целью измельчения ферритного зерна, что особенно важно для сталей ферритного класса, которые склонны к росту зерна с повышением температуры нагрева под закалку.

Пользуясь структурной диаграммой для нержавеющей литых хромоникелевых сталей А. Шеффлера (рис.1), можно рассчитать, что исследуемая сталь находится вблизи феррито-аустенитной границы (ферритная область заштрихованная). Относительный вклад каждого элемента в установление структуры определяется никелевым и хромовым эквивалентом по следующим формулам [17]:

$\%Ni - эквивалента = \%Ni + \%Co + 30(\%C) + 25(\%N) + 0,5(\%Mn) + 0,3(\%Cu)$

$\%Cr - эквивалента = \%Cr + 2(\%Si) + 1,5(\%Mo) + 5(\%V) + 5,5(\%Al) + 1,5(\%Nb) + 1,75(\%Ti) + 0,75(\%W)$

Пример. Образцы из исследуемой стали 03X13H8M2ЮТ были выплавлены в индукционных печах типа Таммана весом 1-1,5 кг. Затем подвергались нагреву под закалку в интервале температур 900-1200°C в течение 15 мин с последующим охлаждением в воде. Твердость образцов по Виккерсу после закалки изменялась от 325 до 350 HV<sub>5/12,5</sub>. Повышение температуры нагрева под закалку от 900 до 1200°C не привело к существенному росту зерна феррита, хотя количество  $\delta$ -феррита неуклонно росло. Рекомендуемая температура нагрева под закалку составляет 1000-1050°C. Рентгеноструктурное исследование показало, что структура закаленной от указанных температур исследуемой стали состоит практически из 82% феррита, незначительного количества упрочняющей упорядоченной интерметаллидной фазы (Fe, Ni)Al и  $\approx 18\%$  вторичного аустенита.

Закаленные от 1000°C в воду образцы подвергались старению в интервале температур 300-600°C. Проведенное исследование показало, что наибольшее упрочнение достигается после старения при 500°C в течение 1 ч. Твердость закаленных образцов после старения повышалась до 530 HV<sub>5/12,5</sub>, в то время как микротвердость  $\delta$ -феррита составляла 450-500 HV, а микротвердость аустенита - 250HV. Как показали результаты рентгеноструктурного анализа, охрупчивания, свойственного ферритным сталям в интервале температур 400-500°C, не

наблюдалось, так как алюминий приводит к подавлению выделения  $\sigma$ -фазы [18]. Упрочнение, получаемое при старении при температуре 500°C, происходит за счет дополнительного выделения из ОЦК-фазы ( $\delta$ -феррита) той же интерметаллидной фазы (Fe, Ni)Al. Разупрочнение исследуемой стали наблюдалось при нагреве выше 600°C, что позволяет сделать вывод о теплостойкости предлагаемой стали до температур 500°C.

Для оценки поведения при деформации образцы исследуемой закаленной стали 03X13H8M2ЮТ были подвергнуты деформации сжатием до  $\varepsilon=1,2$  без разрушения целостности образца. При этом сопротивление деформированию возросло более чем в 2 раза с 480 в закаленном состоянии до 1150 МПа.

Проведенные исследования показали, что, несмотря на высокие прочностные свойства, исследуемая сталь обладает удовлетворительной пластичностью и может выдерживать умеренные суммарные деформации. Как показали рентгеноструктурные и магнитные исследования, количество ОЦК фазы при деформации увеличилось практически до 100%, т.е. аустенит исследуемой стали является деформационно-нестабильным и при деформации испытывает  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращение. Последеформационное старение приводит к дополнительному повышению прочностных свойств до 1550 МПа.

Сравнительные испытания на коррозионную стойкость показали, что исследуемая сталь превышает по коррозионной стойкости промышленные нержавеющие стали 12X18H10T, 30X13.

Таким образом, предлагаемую сталь целесообразно использовать в состоянии закалки (от температур 1000-1050°C) и последующего старения, которое лучше проводить на готовых изделиях, после которого удалось получить высокий комплекс прочностных свойств при сохранении достаточного запаса пластичности, что дает возможность использования исследуемой стали в качестве материала для высокопрочных, коррозионно-стойких и теплостойких деталей для приборостроения и точного машиностроения в закаленном и состаренном состоянии. Проведение умеренных пластических деформаций является дополнительным фактором, приводящим к формированию высокопрочного состояния в исследуемой стали.

#### Список литературы

1. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1999, 408 с.
2. Патент №2250272. Россия. Публикация 20.04.2005. кл. C22C 38/54. Ферритная нержавеющая сталь.
3. Патент №6773660. США. Публикация 02.10.2002. кл. C22C 38/22. Ферритная нержавеющая сталь для использования при высоких температурах и способ получения фольги из этой стали.
4. Патент №2033465. Россия. Публикация 20.04.1995. кл. C22C 38/54. Ферритная сталь.
5. Патент №3480061. Япония. Публикация 20.09.1994. кл. C22C 38/00. Высокохромистая ферритная жаропрочная сталь.
6. Патент №3468156. Япония. Публикация 13.04.1999. кл. C22C 38/00. Ферритная нержавеющая сталь для деталей выхлопной системы автомобиля.
7. Патент №3367216. Япония. Публикация 20.09.1994. кл. C22C 38/00. Высокохромистая ферритная жаропрочная сталь.
8. Патент №3427502. Япония. Публикация 22.08.1994. кл. C22C 38/00. Ферритная нержавеющая сталь для детали автомобильной выхлопной системы.
9. Патент №3567603. Япония. Публикация 22.04.1996. кл. C22C 38/00. Высокохромистая ферритная сталь, обеспечивающая высокие характеристики ползучести сварного соединения.
10. Патент №2082814. Россия. Публикация 27.06.1997. кл. C22C 38/28. Ферритная коррозионно-стойкая сталь.
11. Патент №2352680. Россия. Публикация 20.04.2009. кл. C22C 38/50. Ферритная коррозионно-стойкая сталь.
12. Бабаков А.А., Приданцев М.В. Коррозионно-стойкие стали и сплавы. М.: Металлургия, 1971, 200 с.
13. Грачев С.В., Бараз В.Р. Теплостойкие и коррозионно-стойкие пружинные стали. М.: Металлургия, 1989, 144 с.
14. Рахштадт А.Г. Пружинные стали и сплавы. М.: Металлургия, 1982, 400 с.
15. Фазовые превращения при высокотемпературной аустенитизации и распаде пересыщенного твердого раствора в Fe-Cr-Co-Mo мартенситностареющих сталях/А.В. Василенко, Н.В. Звигинцев, Б.М. Могутнов и др. - ФММ. 1980. т.49. С.603-610.
16. Патент №2252977. Россия. Публикация №15 от 27.05.2005. Кл. C22C 38/52. Высокопрочная коррозионно-стойкая аустенитная сталь.

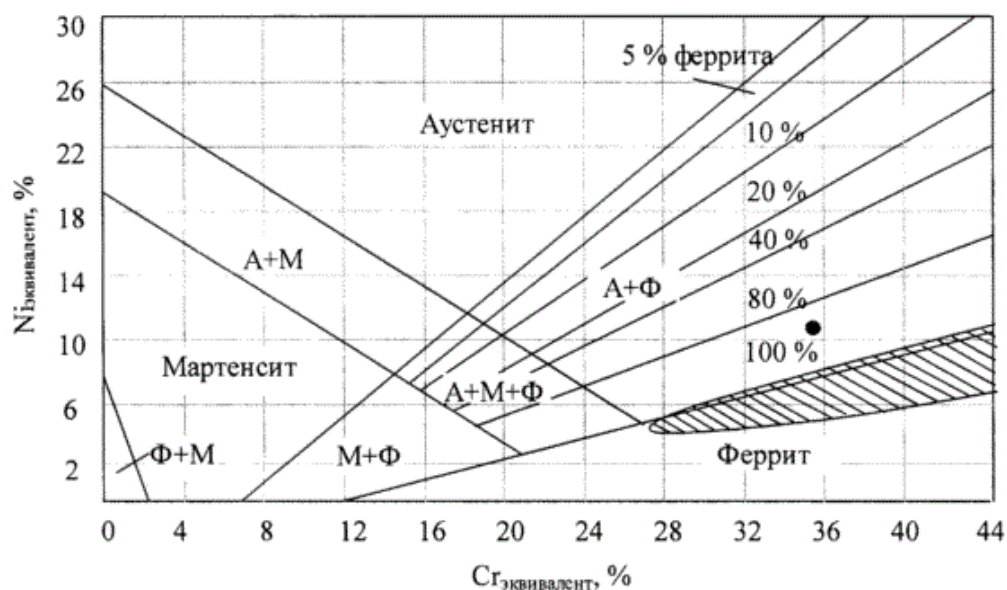
17. Вороненко Б.И. Современные коррозионно-стойкие аустенитно-ферритные стали. МИТОМ. №10, 1997.

18. Сокол И.Я. Двухфазные стали. М.: Металлургия, 1964, 215 с.

#### Формула изобретения

Ферритная коррозионно-стойкая сталь, содержащая углерод, хром, молибден, титан, алюминий и железо, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит никель, церий и иттрий, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

углерод	до 0,03
хром	12 - 18
никель	5 - 10
молибден	0,8 - 3,0
титан	менее 0,20
алюминий	1,0 - 2,5
церий	до 0,02
иттрий	≤ 0,002
железо	остальное



● местонахождение исследуемого сплава

Структурная диаграмма А. Шеффлера

Рис. 1

#### ИЗВЕЩЕНИЯ

**ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе**

Дата прекращения действия патента: **24.12.2016**

Дата внесения записи в Государственный реестр: **11.09.2017**

Дата публикации и номер бюллетеня: **11.09.2017** Бюл. №26